

HDDR 处理された Nd-Fe-B 系磁石粒子の磁気異方性分布

Anisotropy Distribution of Nd-Fe-B Magnet Powder Prepared by the HDDR Process

西尾博明・田湯哲朗*・小野秀昭*・島田宗勝*・山元 洋

明治大学理工学部, 川崎市多摩区東三田 1-1-1 (〒214-8571)

*日産自動車㈱総合研究所, 横須賀市夏島町 1 (〒237-8523)

H. Nishio, T. Tayu*, H. Ono*, M. Shimada*, and H. Yamamoto

School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571.

* Nissan Research Center, Nissan Motor Co., Ltd., 1 Natsushima cho, Yokosuka 237-8523.

The anisotropy constants K_1 and (K_2-K_3) of anisotropic Nd-Fe-B magnet powders prepared by the modified HDDR process were obtained from torque measurements in magnetic fields of up to 7.2 MA/m. A value of $K_1 = 5.2 \times 10^6$ J/m³ was obtained by Fourier analysis of an unsaturated torque curve. In the case of quasi-single crystal powders, K_1 was 5.9×10^6 J/m³, which was closer to the results for Nd₂Fe₁₄B sintered magnets. The magnitude of the anisotropy field H_A distribution in each direction for 2 kinds of anisotropic and isotropic Nd-Fe-B magnet powders prepared by the HDDR process was also determined by Flanders and Shtrikman's method. In powders prepared by the modified HDDR process, the quantity of particles with higher H_A was greater than in those prepared by the ordinary HDDR process in the easy direction, and the angular distribution of H_A was sharp. The easy-axis distribution of particles was less than $\pm 20^\circ$ for anisotropic powders. In the case of isotropic powders, the easy axes were equally distributed in all directions. The results of experiments showed that Flanders and Shtrikman's method was appropriate for determining the magnitude of H_A and the angular distributions of permanent magnets with high anisotropy.

Key words: HDDR, anisotropic Nd-Fe-B magnet powder, anisotropy constant, anisotropy field distribution, Flanders and Shtrikman's method

1. はじめに

強磁性金属間化合物 Nd₂Fe₁₄B が水素中で起こす相変態を利用した微細化制御技術である水素化相分解・脱水素再結合 (Hydrogenation, Decomposition, Desorption, Recombination; HDDR) 法は、異方性 Nd-Fe-B 系磁石粉末を製造する方法として注目され、異方性磁石粉末およびそれを用いたボンド磁石が工業生産されている¹⁾⁻⁴⁾。HDDR 处理合金が高い保磁力 (H_c) を示すのは、Nd₂Fe₁₄B 結晶粒の微細化に起因すると考えられている。Co と少量の Ga, Zr, Hf などを添加した Nd-Fe-B 系合金に HDDR 处理を施すと、元の大きな結晶粒内で結晶方位がほぼそろった微細組織が形成され、これを粉碎することにより異方性磁石粉末を得ている¹⁾⁻⁸⁾。また、Nb と Ga の複合添加により優れた磁石特性も報告されている⁹⁾。

中山らは電子線回折により、HDDR 处理を施した

Nd-Fe-B 系磁石粉末粒子内の結晶粒の磁化容易軸 (C 軸) が $\pm 18^\circ$ の範囲内に分布していることを報告している⁷⁾。HDDR 处理を施した磁石粉末のみならず、種々の異方性磁石のさらなる高 H_c 化や結晶配向度を向上させるためにも、磁石粉末粒子内の結晶粒の異方性磁界 (H_A) の大きさおよび角度 (方位) 分布を評価することは基本的に重要である。本研究では HDDR 处理した 2 種類の異方性磁石粉末粒子および粗大結晶粒子の 7.2 MA/m におけるヒステリシス曲線およびトルク曲線から磁気異方性定数および H_A を求めた。次に 2 種類の異方性および等方性磁石粉末粒子に関して、Flanders-Shtrikman 法を用いて H_A の大きさおよび角度分布を求めた。この方法が既に応用され始めている超高密度磁気記録媒体の分野のみならず、大きな磁気異方性を有する永久磁石材料に対しても H_A の大きさおよび角度分布の評価法として有効な手段になり得るかを検討した¹⁰⁾⁻¹⁴⁾。また、 H_A の角度分布を直接求める本法と評価方法が異なる中山らの結果と比較した。

2. 実験方法

実験に用いた試料の分析組成および磁気特性を Table 1 に示す。Aniso 1 は一般的な HDDR 处理を施したマグネクエンチ社製異方性磁石粉末であり、Aniso 2 は Nd-Fe-Co-B-Zr-Ga 系合金塊を均質化熱処理後、磁気異方性向上の目的から主として脱水素反応速度を遅くした改良型 HDDR 处理を施した異方性磁石粉末である¹⁵⁾。Iso は Nd-Pr-Fe-Co-B 系合金塊を均質化熱処理後、一般的な HDDR 处理を施した等方性磁石粉末粒子である¹⁶⁾。走査形電子顕微鏡 (SEM) による観察では、これらの磁石粉末の内部組織は約 0.3 μ m の微細な結晶粒で構成されている。QS は Aniso 1 および Aniso 2 と同様な合金塊を均質化熱処理後に粉碎したの

Table 1 Compositions and magnetic properties of Nd-Fe-B magnet powder prepared by the HDDR process.

Sample	Compositions	J_s (T)	H_c (MA/m)
Aniso 1	Nd _{12.8} Fe _{6.0} Co _{18.2} B _{6.1} Zr _{0.1} Ga _{0.3} Al _{0.3}	1.32	0.94
Aniso 2	Nd _{12.6} Fe _{6.0} Co _{17.6} B _{6.0} Zr _{0.1} Ga _{0.3}	1.40	0.99
Iso	Nd _{10.0} Pr _{2.8} Fe _{6.0} Co _{2.5} B _{6.0}	1.32	0.80
QS	Nd _{13.0} Fe _{6.0} Co _{18.3} B _{6.0} Zr _{0.1} Ga _{0.4}	1.32	≈0

みの粗大結晶粒子である。実験に用いた試料の形状は立方体に近い粉末粒子で、一辺の長さは $117\text{--}182\text{ }\mu\text{m}$ である。粒子の体積 V はバルク磁石の飽和磁化 J_s の値から算出した。300 K における $J\text{-}H$ 曲線およびトルク L の測定には、最大磁界 7.2 MA/m のカンタムデザイン社製物理測定システム(PPMS)を用いた。不飽和トルク曲線の解析法、 H_A の大きさおよび角度分布の測定に用いた Flanders-Shtrikman 法の概要は以下の通りである^{10), 12), 13), 17)-19)}。

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶構造は正方晶であり、磁化容易軸(C 軸)と磁化とのなす角度を θ としたとき、(110)面のトルク L_{110} は次式で表される¹⁷⁾。

$$L_{110} = -2K_1 \sin \theta \cos \theta - 4(K_2 - K_3) \sin^3 \theta \cos \theta + \dots = -\{K_1 + (K_2 - K_3)\} \sin 2\theta + (1/2)(K_2 - K_3) \sin 4\theta + \dots \quad (1)$$

試料の最大の H_A 値に対して十分に高い磁界で測定した場合を除き、一般には磁化容易軸と印加磁界 H とのなす角度を ϕ としたトルク曲線が得られる。本研究では、次式を用いて ϕ から θ の関数にトルク曲線を補正した後、(1)式を用いて磁気異方性定数 K_1 および $(K_2 - K_3)$ を求めた¹⁸⁾。

$$\theta = \phi - \sin^{-1}(-L_{110}/JH) \quad (2)$$

一軸磁気異方性定数を K_u ($=1/2 H_A J_s$) としたとき、一般に单磁区粒子の磁気エネルギー E は次式で表される。

$$E = J' \{ K_u \sin^2 \theta - J_s H \cos(\phi - \theta) \} \quad (3)$$

トルク L は

$$L = d/d\theta (K_u J' \sin^2 \theta) \quad (4)$$

で表されるので、 ϕ を 90° にした場合の L は次式から求められる^{10), 12), 13), 19)}。

$$L = -J_s H J' \{ 1 - (H/H_A)^2 \}^{1/2} \quad (H \leq H_A) \\ L = 0 \quad (H \geq H_A) \quad (5)$$

(5)式を用いて $L\text{-}H$ 曲線の往復の面積 A と H_A で磁化反転した粒子の体積 V との関係を求めるとき次式が得られる。この関係が H_A の大きさの分布である^{12), 13), 19)}。

$$A = \int L dH = (2/3) J_s V H_A^2. \quad (6)$$

H_A の大きさおよび角度分布の測定手順は次の通りである^{12), 13), 19)}。磁化容易方向 $\pm 2.5^\circ$ の範囲における H_A の大きさ分布を求める場合、トルク曲線から決定した磁化容易軸から $\phi=87.5^\circ$ の方向に 7.2 MA/m の磁界を印加して飽和させた後に磁界を零に戻す。次に $\phi=92.5^\circ$ において、 $H=0$ から 0.4 MA/m までの往復の $L\text{-}H$ 曲線を測定する。同様にして、 H を $0 \rightarrow H_1 \rightarrow 0 \rightarrow \dots \rightarrow H_n \rightarrow \dots$ の如く 0.4 MA/m ごとに増加させて最大 7.2 MA/m までの往復の $L\text{-}H$ 曲線を

測定し、(6)式から H_A と V の関係を求めれば H_A の大きさ分布が得られる。 ϕ が 90° から大きく外れない場合は、(6)式が実験的に成立すること報告されている¹⁹⁾。本研究では、磁化容易軸から $0, 5, 10, 15$ および 20° 回転させた方位において、 $\pm 2.5^\circ$ の範囲における H_A の大きさ分布を測定し、その結果から H_A の角度分布を求めた。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に Aniso 1, Aniso 2 および QS の 7.2 MA/m における磁化容易および困難方向の磁化曲線を示す。Aniso 2 の磁気的配向度 OR (磁化容易方向と困難方向の残留磁化の比)

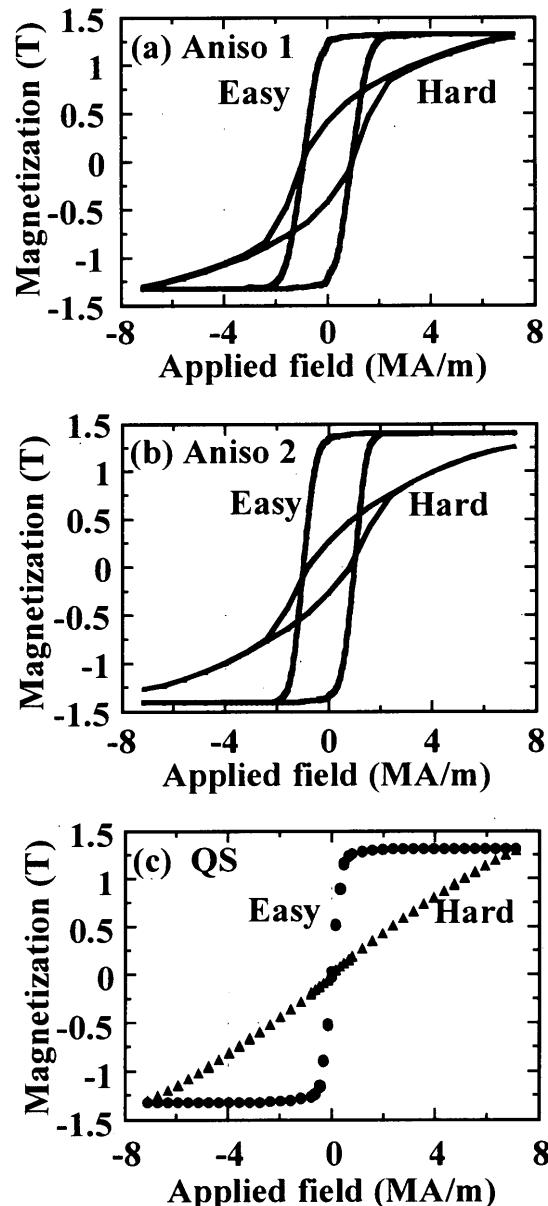


Fig. 1 Hysteresis curves measured parallel and perpendicular to the direction of easy magnetization for Nd-Fe-B anisotropic powders prepared by the HDDR process (a : Aniso 1, b : Aniso 2) and quasi-single crystal powders (c : QS).

は4.9で、Aniso 1の2.9に比べて優れている。また、実験に用いた粉末粒子はいずれも立方体に近いので、反磁界係数 N としてChenらの報告値0.259を用いた場合、Aniso 1およびAniso 2の最大エネルギー積(BH)_{max}は、それぞれ245および325 kJ/m³であった²⁰⁾。光学顕微鏡で観察した粗大結晶粒子QSは、100-200 μmの粒子で構成されているので、これらは一つの結晶粒と考えられる。また、Fig.1(c)に示す磁化容易および困難方向の磁化曲線から N を補正して求めたORは42であり、特に高い磁気的配向性を有しているので、この粗大結晶粒子は擬似単結晶と考えられる。QSの磁化困難方向の曲線は原点を通る直線に近いので、磁化容易方向に外挿する磁化曲線交点法で求めた後、反磁界を補正した H_A の値は大きく、7.6 MA/mであった²¹⁾。

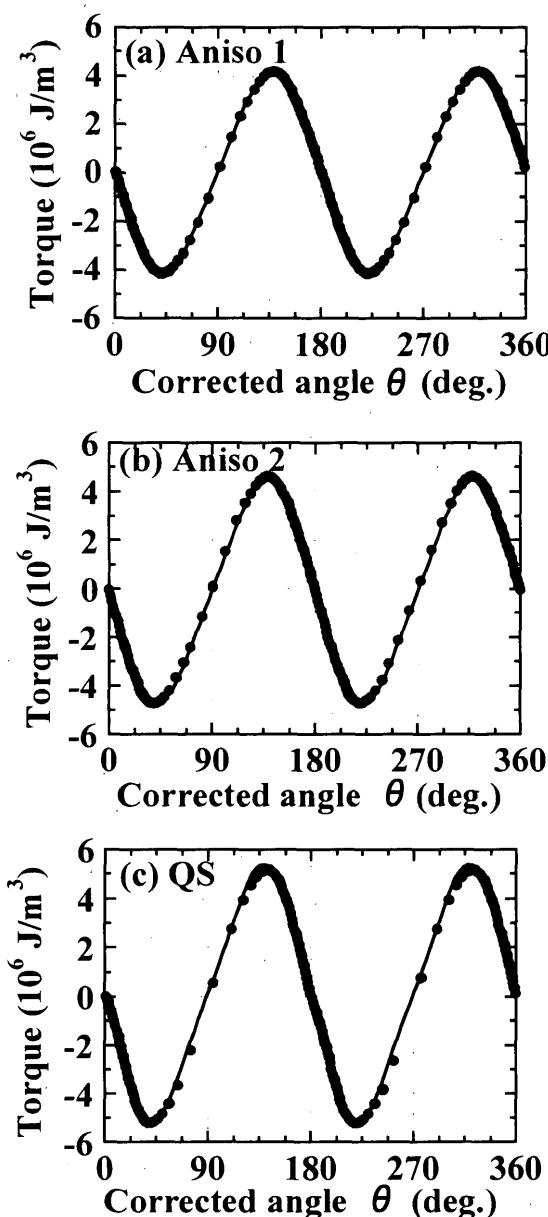


Fig. 2 Corrected torque curves for Nd-Fe-B anisotropic powders prepared by the HDDR process (a : Aniso 1, b : Aniso 2) and quasi-single crystal powders (c : QS).

なお、Isoの磁化曲線はいずれの方向も殆ど同じであった。

7.2 MA/mで測定後、(2)式を用いて ϕ から θ の関数に補正したトルク曲線をFig. 2に示す。図中の実線は(1)式を用いてフィティングした曲線であり、これをフーリエ解析して求めたAniso 1, Aniso 2およびQSの K_1 はそれぞれ4.5, 5.2および 5.9×10^6 J/m³であった。Nd₂Fe₁₄B焼結磁石の K_1 と比較すると、Aniso 2のそれはわずか10%小さい値であり、QSの場合は殆ど同じであった¹⁷⁾。Nd₂Fe₁₄B焼結磁石の室温における($K_2 - K_3$)の符号は K_1 と同じ正であることが報告されている¹⁷⁾。Aniso 1, Aniso 2およびQSの($K_2 - K_3$)はそれぞれ-0.4, -0.6および -0.9×10^6 J/m³で、全て負であった。 J_S と(1)式の $K_1 + (K_2 - K_3)$ を用いて計算したAniso 1, Aniso 2およびQSの H_A はそれぞれ、6.1, 6.5および

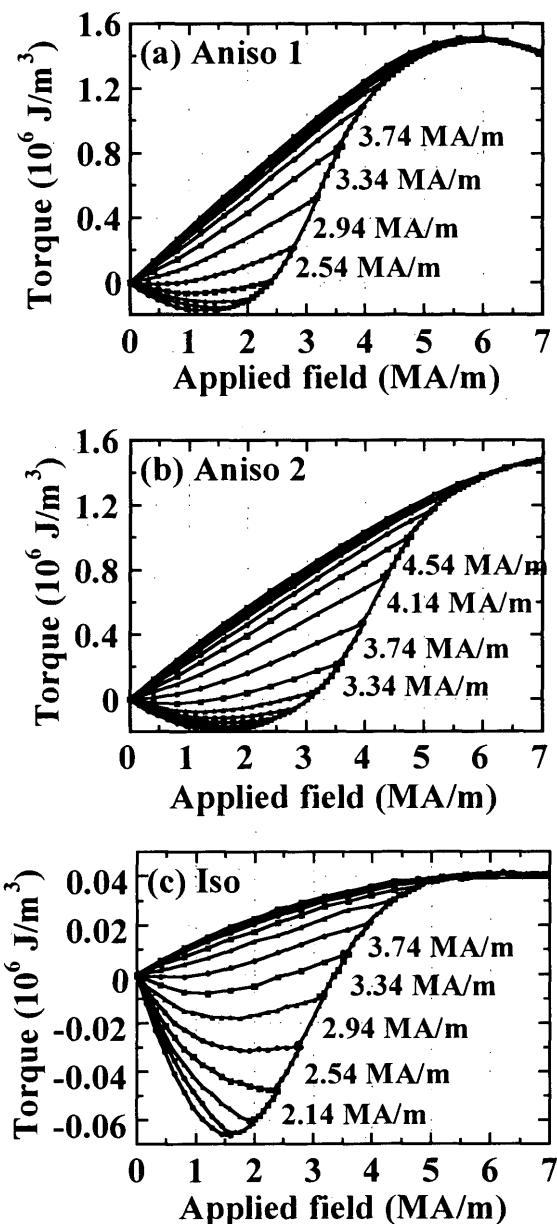


Fig. 3 Torque vs. field curves of the easy axis ($\pm 2.5^\circ$) for Nd-Fe-B anisotropic and isotropic powders prepared by the HDDR process (a : Aniso 1, b : Aniso 2, c : Iso).

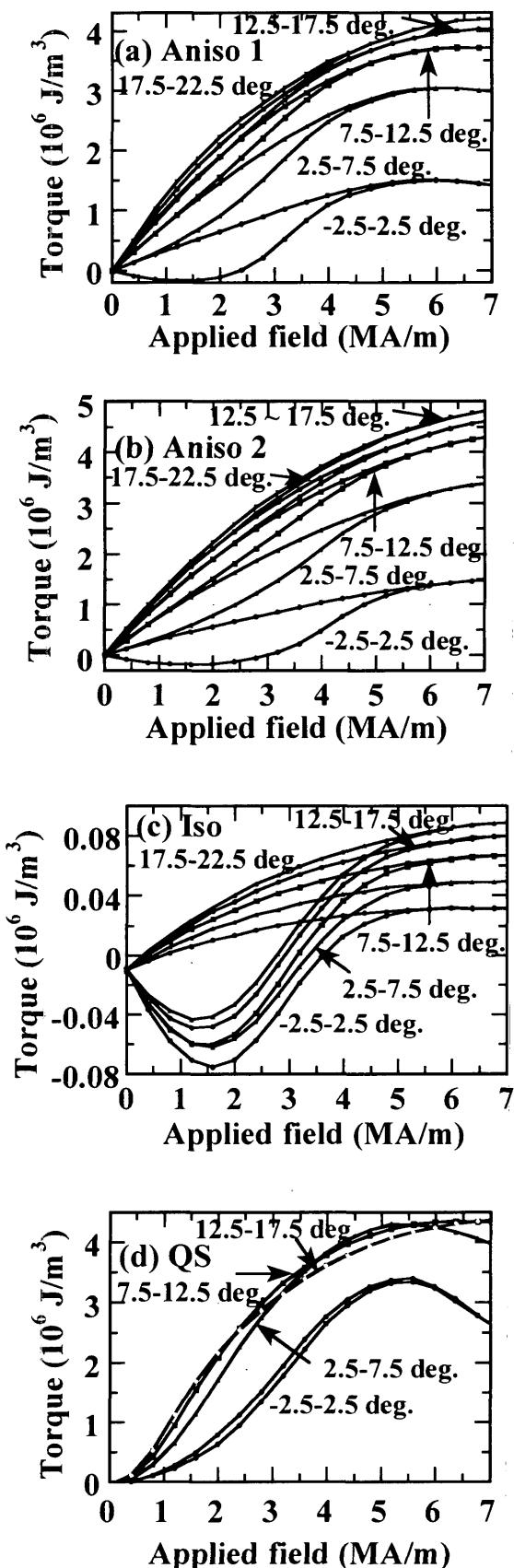


Fig. 4 Torque vs. field curves of various directions for Nd-Fe-B anisotropic and isotropic powders prepared by the HDDR process (a : Aniso 1, b : Aniso 2, c : Iso) and quasi-single crystal powders (d : QS).

より 7.6 MA/m で, QS については磁化曲線交点法から求めた値と一致した. なお, Iso の K_1 は特に小さく, Aniso 2 の約 2% であった.

磁化容易軸において $\pm 2.5^\circ$ の範囲で測定した Aniso 1, Aniso 2 および Iso の $L \cdot H$ 曲線を Fig. 3 に示す. また, これらの試料に QS を加え, 磁化容易軸から角度を 5, 10, 15 および 20° 回転させた場合の $\pm 2.5^\circ$ の範囲における $L \cdot H$ 曲線を Fig. 4 に示す. なお, Fig. 3 に示すような各磁界までの 0.4 MA/m ごとの曲線は, Fig. 4 では図が見難くなるために割愛した. Aniso 1, Aniso 2 および Iso に関して, 磁化容易軸から $\pm 2.5^\circ$ の範囲における $L \cdot H$ 曲線の面積 A が明確に表れ始める磁界はそれぞれ, 約 1.5, 2.1 および 1.5 MA/m であった. また, A が相対的に小さくなる磁界はそれぞれ, 約 4.5, 6.1 および 5.3 MA/m であった. Fig. 4 a (Aniso 1) と 4 b (Aniso 2) の種々の角度における $L \cdot H$ 曲線を比べると, $L \cdot H$ 曲線が閉じる磁界は後者の方が高い. Fig. 4 c (Iso) の場合は, いずれの角度の A も殆ど同じであった. QS の $L \cdot H$ 曲線である Fig. 4 d (QS) は, 他の試料とは全く異なり, 磁化容易軸から $\pm 2.5^\circ$ の範囲においても面積 A が零に近い. 一般に, 試料の最大の H_A 値以上の十分に高い磁界で飽和させた場合, 磁化容易軸ではトルク L は磁界が小さいときは負の値で, その後磁界の増加に従い正に変わり, L の符号が反転する磁界付近が A が最も大きくなる¹⁹⁾. QS の H_A 値は 7.6 MA/m であり, この磁界では十分に飽和できないことおよび磁化反転できない結晶粒が数多く存在するために, $L \cdot H$ 曲線の A が零に近くなったものと考えられる. Flanders-Shtrikman 法では, それぞれの結晶粒が持つ最大の H_A よりも十分に高い磁界を印加して測定することが重要である.

Aniso 1, Aniso 2 および Iso に関して, 磁化容易軸から $\pm 2.5^\circ$ の範囲における Fig. 3 の $L \cdot H$ 曲線の A を (6) 式に代入して計算した磁化容易方向における H_A の大きさ分布を Fig. 5 に示す. 図では, 各試料の相対的な体積総和を 1 に規格化して示した. Aniso 2 は Aniso 1 に対して約 1 MA/m 高磁界に分布し, H_A の低い結晶粒の割合が少なく, 高い結

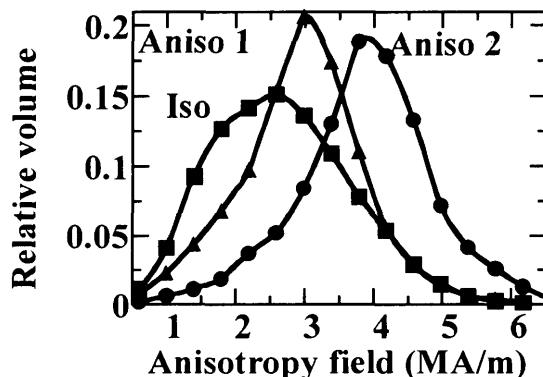


Fig. 5 Magnitude of the anisotropy field distribution in the easy direction ($\pm 2.5^\circ$) for Nd-Fe-B anisotropic (Aniso 1 and Aniso 2) and isotropic (Iso) powders prepared by the HDDR process.

晶粒が多いことが分った。また、Iso の場合は Aniso 1 よりもさらに H_A の低い結晶粒の割合が多い。Aniso 1, Aniso 2 および Iso の磁化容易方向において、種々の H_A の大きさを持った結晶粒の相対的な割合から H_A の総和を求めるとき、それぞれ 3.0, 3.9 および 2.7 MA/m であり、これらの値は Fig. 5 に示すピーク値と殆ど同じであった。

Fig. 4(a)および(b)を用いて、Fig. 5 と同様に Aniso 1 および Aniso 2 に関して、磁化容易軸とそれから角度を 5, 10, 15 および 20° 回転させた場合の $\pm 2.5^\circ$ の範囲における H_A の大きさ分布を Fig. 6 に示す。各試料の磁化容易軸から 20 $\pm 2.5^\circ$ までの相対的な体積総和を 1 に規格化して示した。磁化容易軸から角度を 5~20° 回転させた場合の H_A の大きさ分布を比較すると、Aniso 2 は Aniso 1 に比べてピーク磁界が高く、磁化容易軸から離れた結晶粒の割合が少ないことが知られる。Iso の場合は、いずれの角度においても Fig. 4c から知られるように、Fig. 5 に示した H_A の大きさ分布と殆ど同じであった。

さらに結晶粒の磁気異方性の角度（方位）分布を詳細に検討するために、Fig. 6 に示した相対割合からそれぞれの角度範囲ごとに向いた結晶粒の合計を求め Fig. 7 に示す。Iso の場合は、Fig. 4c および Fig. 5 の結果を用いた。Aniso 1 および Aniso 2 の何れも、約 $\pm 20^\circ$ の範囲に結晶粒の磁化容易軸が分布し、中山らの電子線回折による報告 ($\pm 18^\circ$) と一致

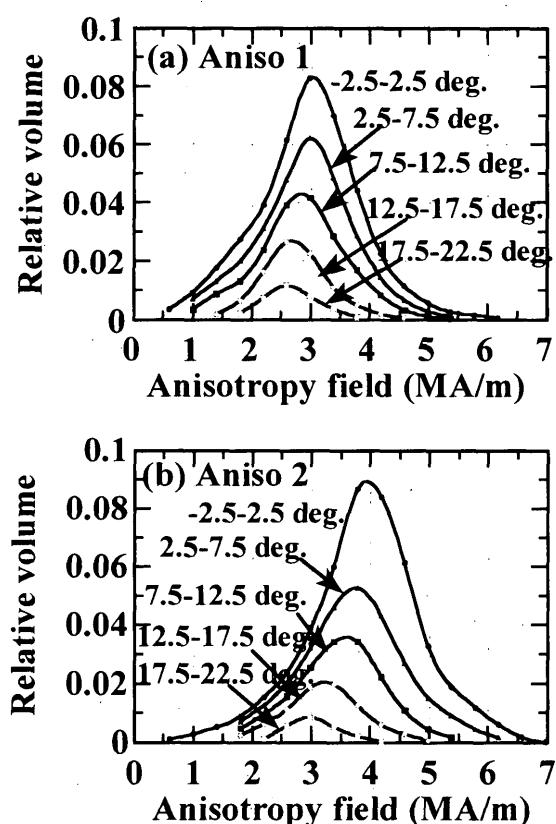


Fig. 6 Magnitude of the anisotropy field distribution in various directions for Nd-Fe-B anisotropic powders prepared by the HDDR process (a :Aniso 1, b :Aniso 2).

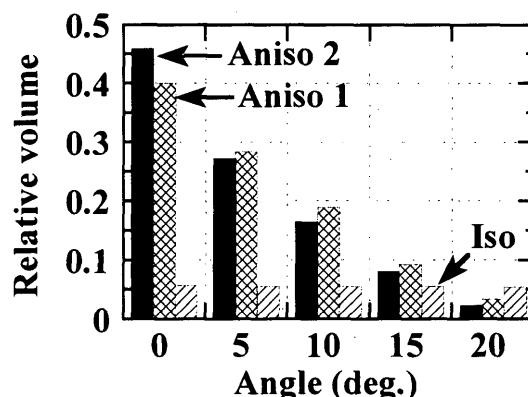


Fig. 7 Angular distribution of the anisotropy field for Nd-Fe-B anisotropic (Aniso 1 and Aniso 2) and isotropic (Iso) powders prepared by the HDDR process.

した結果が得られた⁷⁾。Aniso 2 は Aniso 1 よりも磁化容易軸の方位分布が優れ、磁化容易軸に向いた結晶粒の割合が多いことが分った。Aniso 1 および Aniso 2 に関して、磁化容易軸の方位分布の半値幅は、それぞれ 18 および 13° であった。Iso の場合は、いずれの方位にも殆ど同じように分布していることが知られた。

4. まとめ

HDDR 处理した 2 種類の Nd-Fe-B 系異方性磁石粒子および粗大結晶粒子（擬似単結晶）の高磁界におけるヒステリシス曲線およびトルク曲線から、磁気異方性定数を求めた。また、2 種類の異方性および等方性磁石粉末粒子に関して、Flanders-Shtrikman 法を用いて異方性磁界の大きさおよび角度分布を求め、大きな磁気異方性を有する永久磁石材料に対して、この方法が有効な手段になり得るかを検討した結果、次のことが明らかになった。

- (1) 主として脱水素反応速度を遅くした改良型 HDDR 处理を施した Nd-Fe-B 系異方性磁石粉末粒子の磁気異方性定数 K_H は 5.2×10^6 J/m³ で、従来の HDDR 处理を施した異方性磁石粉末粒子よりも約 15 % 大きい。
- (2) Flanders-Shtrikman 法による結果から、いずれの異方性 HDDR 处理磁石粉末も、粉末粒子内の結晶粒の磁化容易軸が約 $\pm 20^\circ$ の範囲に分布することが分り、電子線回折による報告と一致した。改良型 HDDR 处理を施した磁石粉末粒子内の結晶粒の磁化容易軸の方位分布の半値幅は 13° で、従来の HDDR 处理を施した磁石粉末の場合の 18° よりも優れ、磁化容易軸方向に向いた結晶粒の割合が多い。
- (3) Flanders-Shtrikman 法は、磁化容易軸の異方性磁界の大きさのみならず、結晶粒の方位分布の定量的な評価が可能である。しかしながら、大きな磁気異方性を有する永久磁石材料などでは、それぞれの結晶粒が持つ最大の異方性

磁界よりも十分に高い磁界を印加して測定することが重要である。

謝 辞 PPMS をお借りした東京工業大学大学院総合理工学研究科・物質科学創造専攻山崎陽太郎教授、北本仁孝助教授および佐久間洋志博士（現、宇都宮大学工学部助手）に深謝します。Flanders-Shtrikman 法の基礎研究のために、高磁界トルク磁力計を長期間お借りした㈱玉川製作所の玉川克紀社長および佐々木信生技術室長に感謝の意を表します。

References

- 1) T. Takeshita, and R. Nakayama : Proc.10th Int. Workshop on RE Magnets and Their Applications, Kyoto, 551 (1989).
- 2) T. Takeshita, and R. Nakayama : Proc.11th Int. Workshop on RE Magnets and Their Applications, Pittsburgh PA., 49 (1990).
- 3) R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano, and K. Oki : *J. Appl. Phys.*, **70**, 3770 (1991).
- 4) R. Nakayama, and T. Takeshita : *J. Appl. Phys.*, **74**, 2719 (1993).
- 5) R. Nakayama, and T. Takeshita : *J. Alloys and Compounds*, **193**, 259 (1993).
- 6) R. Nakayama, and T. Takeshita : Bulletin of the Japan Institute of Metals, **32**, 346 (1993) (in Japanese).
- 7) R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano, and K. Oki : *J. Appl. Phys.*, **76**, 412 (1994).
- 8) H. Nakamura, R. Suefuji, S. Sugimoto, M. Okada, and M. Homma : *J. Appl. Phys.*, **76**, 6828 (1994).
- 9) C. Mishima, N. Hamada, H. Mitarai, and Y. Honkura : Proc.16th Int. Workshop on RE Magnets and Their Applications, Sendai, 873 (2000).
- 10) P. J. Flanders, and S. Shtrikman : *J. Appl. Phys.*, **33**, 216 (1962).
- 11) T. Sanguu, H. Endo, Y. Uesaka, Y. Nakatani, N. Hayashi, and H. Fukushima : *J. Magn. Soc. Jpn.*, **28**, 271 (2003) (in Japanese).
- 12) H. Sakuma, H. Nishio, Y. Kitamoto, Y. Yamazaki, and H. Yamamoto : *Trans. Magn. Soc. Jpn.* **4**, 24 (2004).
- 13) H. Sakuma, T. Taniyama, Y. Kitamoto, Y. Yamazaki, H. Nishio, and H. Yamamoto : *J. Appl. Phys.*, **95**, 7261 (2004).
- 14) H. Nishio, Y. Ota, M. Maekawa, and H. Yamamoto : *J. Magn. Magn. Mater.*, (in press, 2005).
- 15) K. Igarashi, K. Mori, K. Morimoto, R. Nakayama, M. Itakura, N. Kuwano, and K. Oki : Proc.16th Int. Workshop on RE Magnets and Their Applications, Sendai, 865 (2000).
- 16) K. Morimoto, E. Niizuma, R. Nakayama, and K. Igarashi : *J. Magn. Magn. Mater.*, **265**, 345 (2003).
- 17) F. Ono, Y. Ohatsu, and O. Yamada : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**, 4014 (1986).
- 18) S. Chikazumi, T. Wakayama, and K. Yoshida : Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, 756 (1964).
- 19) S. Sakamoto, and J. Hokkyo : *Technical Report of IEICE*, MR-69-6, 1 (1969) (in Japanese).
- 20) D-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez : *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 1742 (2002).
- 21) H. Nishio, H. Taguchi, S. Hashimoto, K. Yajima, A. Fukuno, and H. Yamamoto : *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, 2240 (1996).

2004年10月4日受理, 2004年12月14日採録